

**CATALYST FOR ALIPHATIC OLEFIN POLYMERIZATION AND METHOD
FOR POLYMERIZATION USING THE SAME****Publication number:** JP2002020414 (A)**Publication date:** 2002-01-23**Inventor(s):** YAMASHITA JUN; MURAKAMI MASATO; IGAI SHIGERU; NAKAZAWA HIROSHI +**Applicant(s):** UBE INDUSTRIES +**Classification:****- international:** C08F10/00; C08F4/642; C08F4/6592; C08F10/00; C08F4/00; (IPC1-7): C08F10/00;
C08F4/642**- European:****Application number:** JP20000209657 20000711**Priority number(s):** JP20000209657 20000711**Abstract of JP 2002020414 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an olefin or conjugated diene polymerization catalyst comprising a novel transition metal compound having a coordinatable ligand and to provide a method for polymerizing an olefin or a conjugated diene by using the catalyst. **SOLUTION:** There are provided a catalyst comprising a combination of (A) a specified transition metal compound with (B9 at least one cocatalyst selected from the group consisting of an organoaluminumoxy compound and an ionic compound, and to provide a method for polymerizing an olefin or a conjugated diene characterized by using the catalyst.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-20414

(P2002-20414A)

(43)公開日 平成14年1月23日(2002.1.23)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 F 4/642
10/00

識別記号

F I

C 0 8 F 4/642
10/00

テマコード*(参考)

4 J 0 2 8

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-209657(P2000-209657)

(22)出願日 平成12年7月11日(2000.7.11)

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72)発明者 山下 純

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72)発明者 村上 真人

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

(72)発明者 猪飼 滋

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社高分子研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 脂肪族オレフィン重合用触媒及びそれを用いた重合方法

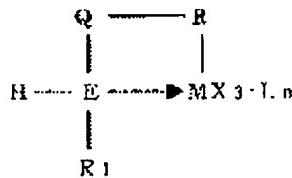
(57)【要約】

【課題】 配位性の置換基をもつ新規な遷移金属化合物からなるオレフィン及び共役ジエンの重合触媒、並びにこれらの触媒を用いたオレフィン及び共役ジエンの重合方法を提供する。

【解決手段】 (A)成分：特定の遷移金属化合物と、(B)成分：有機アルミニウムオキシ化合物、イオン性化合物からなる群から選択される少なくとも一種類の助触媒との組み合わせからなる触媒、およびそれを用いることを特徴とするオレフィン及び共役ジエンの重合法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下式(1)で表される遷移金属化合物と(B)有機アルミニウムオキシ化合物、ルイス酸化合物及びイオン性化合物からなる群から選択される少



(1)

(式中、Mは周期律表第4族遷移金属、Rはシクロアルカジエニル基を表し、R1は水素又は炭素数1から24の炭化水素基を表し、Qは炭素数1から24の炭化水素基、または14族元素を含む炭素数1から24の炭化水素基を示し、Eはリン、ヒ素、アンチモン、ビスマスから選ばれる元素を表し、Hは水素原子を表し、Xは水素、ハロゲン、炭素数1から24の炭化水素基、アミノ基、オキシ炭化水素基を表し、Lはルイス塩基を表し、nは1又は0である。)

【請求項2】 請求項1に記載の触媒を用いることを特徴とする脂肪族オレフィンの重合方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

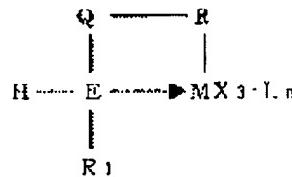
【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な遷移金属化合物からなる脂肪族オレフィン重合用触媒及びそれを用いた重合方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 置換基として窒素、リンなどのルイス塩基性の官能基を有するシクロペンタジエニル基を配位子としたチタン、ジルコニウム錯体が知られている。米国特許第5563284号明細書には、アルミノキサンとの組合せでオレフィンの重合性能が開示されている。ま

なくとも1種類の助触媒とからなる脂肪族オレフィン重合用触媒。

【化1】



(1)

(式中、Mは周期律表第4族遷移金属、Rはシクロアルカジエニル基を表し、R1は水素又は炭素数1から24の炭化水素基を表し、Qは炭素数1から24の炭化水素基、または14族元素を含む炭素数1から24の炭化水素基を示し、Eはリン、ヒ素、アンチモン、ビスマスから選ばれる元素を表し、Hは水素原子を表し、Xは水素、ハロゲン、炭素数1から24の炭化水素基、アミノ基、オキシ炭化水素基を表し、Lはルイス塩基を表し、nは1又は0である。)

【0007】 また、本発明は、上記に記載の触媒を用い

た、Organometallics、1993年、第12巻、3075頁には、スチレンのシンジオタクチック重合用触媒として記載されている。

【0003】 また、特開平10-53611号公報には、シクロペンタジエニル配位子に窒素を含む炭化水素置換基を持つチタン、ジルコニウムメタロセン錯体とアルミノキサンあるいはイオン性化合物を助触媒とするオレフィン重合用の触媒系が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、ルイス塩基性の置換基を持つ新規な遷移金属化合物からなる脂肪族オレフィンの重合用触媒、及びその触媒を用いた脂肪族オレフィンの重合方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 (A) 下式(1)で表される遷移金属化合物と(B)有機アルミニウムオキシ化合物、ルイス酸化合物及びイオン性化合物からなる群から選択される少なくとも1種類の助触媒とからなる脂肪族オレフィン重合用触媒に関する。

【0006】

【化2】

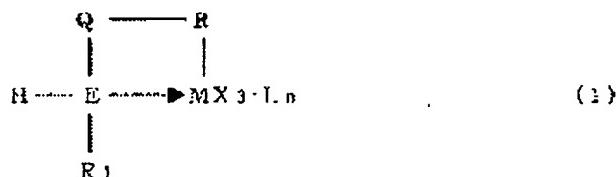
ることを特徴とする脂肪族オレフィンの重合方法に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明の触媒は、(A)下式(1)で表される遷移金属化合物と(B)有機アルミニウムオキシ化合物、ルイス酸化合物及びイオン性化合物からなる群から選択される少なくとも1種類の助触媒とからなる。

【0009】

【化3】



(式中、Mは周期律表第4族遷移金属、Rはシクロアルカジエニル基を表し、R1は水素又は炭素数1から24の炭化水素基を表し、Qは炭素数1から24の炭化水素基、または14族元素を含む炭素数1から24の炭化水素基を示し、Eはリン、ヒ素、アンチモン、ビスマスから選ばれる元素を表し、Hは水素原子を表し、Xは水素、ハロゲン、炭素数1から24の炭化水素基、アミノ基、オキシ炭化水素基を表し、Lはルイス塩基を表し、nは1又は0である。)

【0010】上記(A)の遷移金属化合物は、水素と結合した15族元素を含むルイス塩基性の置換基を持つシクロアルカジエニル基を配位子とする周期律表第4族遷移金属の酸化数4の錯体である。

【0011】上記(A)の遷移金属化合物の一般式(1)において、Mは、周期律表第4族遷移金属である。例えば、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)などが挙げられる。

【0012】Rは、シクロアルカジエニル基であり、例えば、シクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、フルオレニル基又は置換フルオレニル基である。

【0013】R1は、水素又は炭素数1から24、好ましくは1から12の炭化水素基である。炭化水素基としては、アルキル基、アリル基、シクロアルキル基などが挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ネオペンチル基などの直鎖状脂肪族炭化水素基または分岐状脂肪族炭化水素基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、2, 6-ジメチルフェニル基、3, 4-ジメチルフェニル基、2, 6-ジイソプロピルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基、3, 5-ジイソプロピルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基などの芳香族炭化水素基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの環状脂肪族炭化水素基などが挙げられる。さらにトリメチルシリル基、ビストリメチルシリルメチル基などのケイ素原子を含有する炭化水素基も含まれる。

【0014】Eは、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマスから選ばれる15族元素を表す。

【0015】Qは、上記のRとEとを結合する炭素数1から24、好ましくは1から12の炭化水素基を示し、または14族元素を含む炭素数1から24、好ましくは1から12の炭化水素基を示す。炭化水素基としては、

メチレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、ビニリデン基、ベンジリデン基、ジフェニルメチレン基、シクロヘキシリデン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロピレン基、エチルエチレン基、フェニルエチレン基、シクロヘキシルエチレン基、ジフェニルエチレン基、トリフェニルエチレン基、ビニレン基、プロペニレン基、エチルビニレン基、フェニルビニレン基、シクロヘキシルビニレン基、シクロヘキシレン基、メチルシクロヘキシレン基、フェニレン基などが挙げられる。14族元素を含む炭化水素基としては、トリメチルシリルメチレン基、ビストリメチルシリルメチレン基、トリメチルシリルエチレン基、ビストリメチルシリルエチレン基、ジメチルシリレン基、フェニルメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、ジエチルシリレン基、ジシクロヘキシルシリレン基、(1, 4-ブタンジイル)シリレン基、ジメチルゲルミレン基、ジフェニルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基などが挙げられる。

【0016】Xは、水素、ハロゲン、炭素数が1から24、好ましくは1から12の炭化水素基、アミノ基、オキシ炭化水素基である。ハロゲンとしては、塩素原子、臭素原子などが挙げられる。炭化水素基としては、上記のR1と同様のものが挙げられる。アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジオクチルアミノ基などが挙げられる。炭化水素オキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、t-ブートキシ基、フェノキシ基などが挙げられる。

【0017】Lは、ルイス塩基である。特に活性水素を持たないルイス塩基が好ましい。例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル化合物、アセトンなどのケトン化合物、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、ピリジンなどのアミン化合物、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィンなどのリン化合物、ジメチルスルフィド、ジフェニルスルフィド、チオフェン、テトラヒドロチオフェン等の硫黄化合物が挙げられる。Lの配位数であるnは通常1又は0である。

【0018】遷移金属化合物の具体例としては、 $\eta^5-\{[2-(\text{メチルホスフィノエチル})]\text{シクロペンタジエニル}\}\text{チタニウムトリクロライド}$ 、 $\eta^5-\{[2-(\text{フェニルホスフィノエチル})]\text{シクロペンタジエニル}\}\text{チタニウムトリクロライド}$ 、 $\eta^5-\{[2-(\text{フェニルホスフィノエチル})]\text{シクロペンタジエニル}\}\text{チタニウムトリフルオライド}$ 、 $\eta^5-\{[2-(\text{フェニルホスフィノエチル})]\text{シクロペンタジエニル}\}\text{チタニウムトリフルオライド}$

チル] シクロペントジエニル] チタニウムトリブロマイド、 $\eta^5-\{[2-(フェニルホスフィノエチル)]$ シクロペントジエニル] チタニウムトリアイオダイド、 $\eta^5-\{[2-(4-メチルフェニルホスフィノエチル)]$ シクロペントジエニル] チタニウムトリクロライド、 $\eta^5-\{[2-(2-メチルフェニルホスフィノエチル)]$ シクロペントジエニル] チタニウムトリクロライド、 $\eta^5-\{[2-(3-メチルフェニルホスフィノエチル)]$ シクロペントジエニル] チタニウムトリクロライド、 $\eta^5-\{[2-(2,6-ジメチルフェニルホスフィノエチル)]$ シクロペントジエニル] チタニウムトリクロライド、 $\eta^5-\{[2-(2,4,6-トリメチルフェニルホスフィノエチル)]$ シクロペントジエニル] チタニウムトリクロライド、 $\eta^5-\{[2-(メチルホスフィノエチル)]$ インデニル] チタニウムトリクロライド、 $\eta^5-\{2-[2-(メチルホスフィノエチル)]$ インデニル] チタニウムトリクロライド、 $\eta^5-\{1-[2-(フェニルホスフィノエチル)]$ インデニル] チタニウムトリクロライド、 $\eta^5-\{[(メチルホスフィノ)ジメチルシリル]シクロペントジエニル]$ チタニウムトリクロライド、 $\eta^5-\{[(メチルホスフィノ)ジフェニルシリル]シクロペントジエニル]$ チタニウムトリクロライド、 $\eta^5-\{[(フェニルホスフィノ)ジメチルシリル]シクロペントジエニル]$ チタニウムトリクロライド、 $\eta^5-\{[(フェニルホスフィノ)メチル]シクロペントジエニル]$ チタニウムトリクロライドなどのチタニウム化合物が挙げられる。

【0019】また、 $\eta^5-\{[2-(フェニルホスフィノエチル)]$ シクロペントジエニル] ジルコニウムトリクロライド、 $\eta^5-\{[2-(フェニルホスフィノエチル)]$ シクロペントジエニル] ジルコニウムトリフルオライド、 $\eta^5-\{[2-(フェニルホスフィノエチル)]$ シクロペントジエニル] ジルコニウムトリプロマイド、 $\eta^5-\{[2-(フェニルホスフィノエチル)]$ シクロペントジエニル] ジルコニウムトリアイオダイド、 $\eta^5-\{[2-(フェニルホスフィノエチル)]$ シクロペントジエニル] (テトラヒドロフラン) ジルコニウムトリクロライド、 $\eta^5-\{[2-(フェニルホスフィノエチル)]$ シクロペントジエニル] (テトラヒドロチオフェン) ジルコニウムトリクロライドなどのジルコニウム化合物が挙げられる。

【0020】また、 $\eta^5-\{[2-(フェニルホスフィノエチル)]$ シクロペントジエニル] ハフニウムトリクロライド、 $\eta^5-\{[2-(フェニルホスフィノエチル)]$ シクロペントジエニル] ハフニウムトリフルオライド、

$\eta^5-\{[2-(フェニルホスフィノエチル)]$ シクロペントジエニル] ハフニウムトリプロマイド、 $\eta^5-\{[2-(フェニルホスフィノエチル)]$ シクロペントジエニル] ハフニウムトリアイオダイド、 $\eta^5-\{[2-(フェニルホスフィノエチル)]$ シクロペントジエニル] (テトラヒドロフラン) ハフニウムトリクロライド、 $\eta^5-\{[2-(フェニルホスフィノエチル)]$ シクロペントジエニル] (テトラヒドロチオフェン) ハフニウムトリクロライド、 $\eta^5-\{[2-(2,4,6-トリメチルフェニルホスフィノエチル)]$ シクロペントジエニル] (テトラヒドロチオフェン) ハフニウムトリクロライドなどのハフニウム化合物が挙げられる。

【0021】本発明においては、(A) 上記式(1)で表される遷移金属化合物と(B) 有機アルミニウムオキシ化合物、ルイス酸化合物及びイオン性化合物からなる群から選択される少なくとも1種類の助触媒とからなる触媒系を用いて、脂肪族オレフィンを重合することができる。

【0022】助触媒としての有機アルミニウムオキシ化合物、ルイス酸化合物、あるいはイオン性化合物は、式(1)で表される遷移金属化合物と反応してカチオン錯体を形成することができる。

【0023】遷移金属化合物の置換基である三個のXのうち、少なくとも一個が炭化水素基でない場合は、遷移金属化合物の炭化水素化剤として有機金属化合物で予めXのうち少なくとも一個を炭化水素基に置換して使用することが好ましい。また、重合溶媒、反応ガス中の水分、その他の触媒毒の捕捉剤として、有機金属化合物を触媒成分と併用することが特に好ましい。

【0024】有機金属化合物としては、有機マグネシウム、有機リチウム、有機アルミニウムを挙げることができ、その内、有機アルミニウムが好ましい。有機アルミニウム化合物としては、トリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、セスキアルキルアルミニウムハライド、アルケニルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハイドライド、セスキアルキルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。

【0025】具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウムが挙げられる。

【0026】さらに、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライドなどのジアルキルアルミニウムクロライド、セスキエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライドなどのような有機アルミニウムハログエン化合物、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、セスキエチルアルミニウムハイドライドのような水素化有機アルミニウム化合物も含まれる。

【0027】有機アルミニウムオキシ化合物またはアルモキサンとは、有機アルミニウム化合物と縮合剤とを接触させることによって得られるものであって、次の一般式、 $(-\text{Al}(\text{R}'')\text{O}-)_n$ で示される鎖状アルミノキサン、あるいは環状アルミノキサンが挙げられる。 (R'') は炭素数1～10の炭化水素基であり、一部ハロゲン原子及び／又はアルコキシ基で置換されたものも含む。 n は重合度であり、5以上、好ましくは10以上である。 R'' として、はメチル、エチル、プロピル、イソブチル基が挙げられるが、メチル基が好ましい。アルミノキサンの原料として用いられる有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム及びその混合物などが挙げられる。

【0028】中でも、トリメチルアルミニウムとトリブチルアルミニウムの混合物を原料として用いたアルモキサンを好適に用いることができる。

【0029】また、縮合剤としては、典型的なものとして水が挙げられるが、この他に該トリアルキルアルミニウムが縮合反応する任意のもの、例えば無機物などの吸着水や、無機塩の結晶水、ジオールなどが挙げられる。

【0030】ルイス酸化合物としては、例えば硼素又はアルミニウムのフッ素化合物、トリフェニルボラン、トリス(モノフルオロフェニル)ボラン又はアルミニウム、トリス(ジフルオロフェニル)ボラン又はアルミニウム、トリス(トリフルオロフェニル)ボラン又はアルミニウム、トリス(テトラフルオロフェニル)ボラン又はアルミニウム、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン又はアルミニウム、などを挙げることができる。本発明におけるルイス酸化合物は、中性の遷移金属化合物からシクロアルカジエニル基以外のアニオン性配位子を外し、遷移金属化合物のカチオンを生成、安定化できるものである。

【0031】イオン性化合物としては、非配位性アニオンとカチオンとのイオン性化合物が挙げられる。アニオンとして周期律表第4族遷移金属メタロセン触媒系でよく知られた嵩高い非配位性のアニオンが挙げられる。例えば、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(ジフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(モノフルオロフェニル)ボレート、テトラフェニルボレート、テトラ(トルイル)ボレート、テトラ(キシリル)ボレート、ペンタフルオロフェニル(トリフェニル)ボレート、トリス(ペンタフルオロフェニル)フェニルボレート、及びそれらのアルミニネートを挙げることができる。さらに、トリデカハイドライド-7, 8-ジカルバウンデカボレート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロホスフェートなども挙げられる。

【0032】一方、カチオンとしては、カルボニウムカ

チオン、オキソニウムカチオン、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、シクロヘプタトリエニルカチオン(トロピリウム)、さらに遷移金属を有するカチオン、例えばフェロセニウムカチオンなどを挙げることができる。

【0033】カルボニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウムカチオン、トリ置換フェニルカルボニウムカチオンなどの三置換カルボニウムカチオンを挙げることができる。トリ置換フェニルカルボニウムカチオンの具体例としては、トリ(メチルフェニル)カルボニウムカチオン、トリス(ジメチルフェニル)カルボニウムカチオンを挙げることができる。

【0034】アンモニウムカチオンの具体例としては、トリメチルアンモニウムカチオン、トリエチルアンモニウムカチオン、トリプロピルアンモニウムカチオン、トリブチルアンモニウムカチオン、トリ(n -ブチル)アンモニウムカチオンなどのトリアルキルアンモニウムカチオン、 N,N -ジメチルアリニウムカチオン、 N,N -2,4, 6-ペンタメチルアリニウムカチオンなどの N,N -ジアルキルアリニウムカチオン、ジ(イソプロピル)アンモニウムカチオン、ジシクロヘキシルアンモニウムカチオンなどのジアルキルアンモニウムカチオンを挙げることができる。

【0035】ホスホニウムカチオンの具体例としては、トリフェニルホスホニウムカチオン、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムカチオン、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムカチオンなどのトリアリールホスホニウムカチオンを挙げることができる。

【0036】該イオン性化合物は、上記で例示した非配位性アニオン及びカチオンの中から、それぞれ任意に選択して組み合わせたものを好ましく用いることができる。

【0037】イオン性化合物の具体例としては、トリフェニルカルボニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルカルボニウムテトラ(フルオロフェニル)ボレート、 N,N -ジメチルアリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどが好ましい。イオン性化合物を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0038】本発明においては、遷移金属化合物及び／又は助触媒を、無機化合物又は有機高分子化合物に担持して使用することができる。無機化合物としては、無機酸化物、無機塩化物、無機水酸化物が好ましく、少量の炭酸塩、硫酸塩を含有したものも採用できる。特に好ましいものは無機酸化物であり、シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、カルシアなどを挙げができる。これらの無機酸化物は、平均粒子径が $5 \sim 150 \mu$ 、比表面積が $2 \sim 800 \text{m}^2/\text{g}$ の多孔性微粒子が好ましく、例えば $100 \sim 800^\circ\text{C}$ で熱処理して用

いることができる。担体の有機高分子化合物としては、側鎖に芳香族環、置換芳香族環、あるいはヒドロキシ基、カルボキシル基、エステル基、ハロゲン原子などの官能基を有するものが好ましい。具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなどの化学変成によって前記官能基を有する α -オレフィンホモポリマー、 α -オレフィンコポリマー、アクリル酸、メタクリル酸、塩化ビニル、ビニルアルコール、スチレン、ジビニルベンゼンなどのホモポリマー、共重合体、さらにそれらの化学変成物を挙げることができる。これらの有機高分子化合物は、平均粒子径が5～250μの球状微粒子が用いられる。

【0039】本発明の触媒は、気相法、スラリー法、溶液法いずれの重合方法にも採用できる。気相法においては、例えば前記担体に有機アルミニウム化合物及び／又は助触媒と遷移金属化合物を担持した触媒を調製し、攪拌型あるいは流動床型気相重合槽で有機アルミニウム化合物及び／又はモノマーガスと接触させて重合を行うことができる。

【0040】上記の気相重合は、通常、温度20～100℃、時間20～360分、重合圧が常圧～5.1MPaの条件下で行われる。スラリー法、溶液法においては、例えば有機アルミニウム化合物及び／又はモノマーが溶解した不活性炭化水素溶媒中に、助触媒と遷移金属化合物を添加して、あるいは予め予備接触したものを添加して重合を行うことができる。通常の重合条件としては、温度が20～250℃、時間が1～120分、重合圧が常圧～15.3MPaである。

【0041】不活性炭化水素溶媒としては、プロパン、ブタン、2-ブテン、イソブテン、ペンタン、ペンテントン、シクロヘキサン、ヘキサン、2-ヘキセン、ヘプタン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、ベンゼン、トルエンなどが挙げられる。

【0042】遷移金属化合物に対する助触媒の使用量は、有機アルミニウムオキシ化合物の場合には、Al／遷移金属原子比で10～10000、好ましくは50～5000である。ルイス酸化合物又はイオン性化合物の場合には、遷移金属化合物の1～10倍ほどが好ましい。また併用する有機アルミニウム化合物の使用量は、Al／遷移金属原子比で1～5000、好ましくは5～1000である。

【0043】上記いずれの重合方法においても分子量調節剤として水素を使用することができる。また、脂肪族オレフィンの本重合に先立って、前記の各種重合方法に従って脂肪族オレフィンを予備重合したものを触媒として使用することによって活性を高めることができる。予備重合は、例えば、不活性炭化水素溶媒中のスラリー法において通常5～80℃、5～60分、触媒の遷移金属1ミリモル原子当たり脂肪族オレフィン重合体が1～100g得られる条件で行うことができる。

【0044】本発明での脂肪族オレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1などの非環状モノオレフィン、シクロヘキセン、シクロヘキサン、ノルボルネンなどの環状モノオレフィン、1,3-ブタジエン、イソブレン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、3-メチル-1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、シクロヘキセン、2,4-ヘキサジエン、2,3-ジメチル-1,3-ペンタジエン、1,2,3-トリメチルペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1,3-シクロオクタジエン、1-フェニル-1,3-ブタジエン、2-フェニル-1,3-ブタジエン、1,4-ジフェニル-1,3-ブタジエンなどの共役ジエン、などを挙げることができる。また、上記脂肪族オレフィンの重合において、さらに少量のジシクロヘキサン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、アレン、1,2-ブタジエンあるいは1,5-ヘキサジエンなどの非共役ジオレフィンを重合させることができる。

【0045】本発明における脂肪族オレフィンの重合とは、脂肪族オレフィンの単独重合であっても、共重合であってもよい。共重合としては、例えば、エチレンと、プロピレンなどのオレフィンとの共重合が挙げられる。

【0046】

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げて、本発明についてさらに具体的に説明する。本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。実施例において「重合活性」とは、重合反応に使用した遷移金属化合物の遷移金属1ミリモル当たりの重合体収量(g)を重合時間で割ったものである。

【0047】実施例1 【エチレンの重合】トルエン200mlにメチルアルモキサン(東ソー・アクゾー社製MAO)10mmolをトルエン溶液として添加し、エチレンガス(1L/min.)を流通しながら溶液を40℃に保った。 $\text{Ca}^5-\{\text{[2-(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフィノ]エチル}\}$ シクロヘキセンエニルチタニウムトリイソプロポキシドの10μmolをトルエン溶液として添加して60分間重合を行った。HCl含有エタノール溶液で重合を停止し、ろ過、乾燥して白色のエチレン重合体を得た。結果を表1に示す。

【0048】実施例2 【エチレン-プロピレンの共重合】エチレンガスのかわりに、エチレン-プロピレン混合ガス(エチレン/プロピレン=3/1)を1L/min.の流速で流通した他は実施例1と同様の操作を行い、白色の重合体を得た。結果を表1に示す。

【0049】実施例3 【エチレンの重合】触媒として $\text{Ca}^5-\{\text{[2-(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフィノ]エチル}\}$ シクロヘキセンエニル(テトラヒドロチオフェン)ジルコニウムトリクロライドを用いた他は実施例1と同様に重合を行い、白色のエチレン重合体を得た。

得た。結果を表1に示す。

【0050】実施例4 [エチレン-プロピレンの共重合] エチレンガスのかわりに、エチレン-プロピレン混合ガス（エチレン/プロピレン=3/1）を1L/min. の流速で流通した他は実施例3と同様の操作を行い、白色の重合体を得た。結果を表1に示す。

【0051】実施例5 [エチレンの重合] 触媒として^a-{[2-(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフィノエチル]シクロペンタジエニル}（テトラヒドロチオフェン）ハフニウムトリクロライドを用いた他は実施例1と同様に重合を行い、白色のエチレン重合体を得た。結果を表1に示す。

【0052】実施例6 [エチレン-プロピレンの共重合] エチレンガスのかわりに、エチレン-プロピレン混合ガス（エチレン/プロピレン=3/1）を1L/min. の流速で流通した他は実施例5と同様の操作を行い、白

色の重合体を得た。結果を表1に示す。

【0053】実施例7 [エチレンの重合] メチルアルモキサンの代わりにトリエチルアルミニウム1mmolをトルエン溶液として添加した後、さらにトリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート15μmolをトルエン溶液として添加した以外は実施例5と同様にエチレン重合を行った。結果を表2に示す。

【0054】実施例8 [エチレン-プロピレンの共重合] エチレンガスのかわりに、エチレン-プロピレン混合ガス（エチレン/プロピレン=3/1）を1L/min. の流速で流通した他は実施例7と同様の操作を行い、白色の重合体を得た。結果を表2に示す。

【0055】

【表1】

実施例 No.	触媒	モノマー	収量 g	活性 (g/mmole-metal.h)
1	a	エチレン	0.09	9
2	a	エチレン/プロピレン(3/1)	0.01	1
3	b	エチレン	0.21	21
4	b	エチレン/プロピレン(3/1)	0.12	12
5	c	エチレン	1.80	180
6	c	エチレン/プロピレン(3/1)	1.53	153

a: η^5 -{[2-(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフィノエチル]シクロペンタジエニル}チタニウムトリイソプロポキシド

b: η^5 -{[2-(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフィノエチル]シクロペンタジエニル}（テトラヒドロチオフェン）ジルコニウムトリクロライド

c: η^5 -{[2-(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフィノエチル]シクロペンタジエニル}（テトラヒドロチオフェン）ハフニウムトリクロライド

【0056】

【表2】

実施例 No.	触媒	モノマー	収量 g	活性 (g/mmole-metal.h)
7	c	エチレン	1.79	179
8	c	エチレン/プロピレン(3/1)	1.29	129

c: η^5 -{[2-(2,4,6-トリメチルフェニル)ホスフィノエチル]シクロペンタジエニル}（テトラヒドロチオフェン）ハフニウムトリクロライド

【0057】 フィンの重合用触媒として高い活性を持っている。

【発明の効果】 本発明の遷移金属化合物は、脂肪族オレ

フロントページの続き

(72)発明者 中沢 浩

広島県東広島市鏡山一丁目3番1号

(8) 開2002-20414 (P2002-20414A)

Fターム(参考) 4J028 AA01A AB01A AC01A AC08A
AC10A AC26A AC28A BA00A
BA02B BB00A BB01B BB02B
BC01B BC04B BC12B BC13B
BC15B BC16B BC17B BC19B
BC25B BC27B CA24A CA24B
CA25A CA25B CA27A CA27B
CA28A CA28B CA29A CA29B
CB08A CB08B CB09A CB09B
DA01 DA02 DA03 DA05 EB02
EB03 EB04 EB05 EB06 EB09
EB10 EB13 EB14 EB17 EB26
EC01 EC02 FA01 FA02 FA04